

TANAKA ET AL.

PAT-NO: JP02000004054A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000004054 A  
TITLE: PRODUCTION OF ORGANIC SUPER LATTICE MATERIAL  
PUBN-DATE: January 7, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TANAKA, SHIGEHISA	N/A
MATSUOKA, YASUNOBU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP10166604  
APPL-DATE: June 15, 1998

INT-CL (IPC): H01L051/00, C09K009/02 , G02F001/35

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an orientative lamination method of different kind of organic material thin film suitable for production of organic super lattice by laminating cyclic organic molecules sequentially on an organic material having at least single chain molecule structure while skewering.

SOLUTION: At first, azobenzene 1 having a chain of alkyl group 5 is formed in single layer on an Au electrode 2 deposited on an Si substrate T by Langmuir-Blodgett method. It is then immersed into ferrocene functioned  $\beta$ -cyclodextrin solution and applied with a field. Consequently a layer of ferrocene functioned  $\beta$ -cyclodextrin 3 is formed while being skewered by

the alkyl group chain 5 of azobenzene 1. Similarly, an organic super lattice structure is produced when it is immersed into ruthenocene functioned  $\gamma$ -cyclodextrin solution. Finally, it is irradiated with UV-rays and alkyl group chain is terminated by isomerizing anthracene thus stabilizing the structure.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic superlattice ingredient which is an organic material which has at least one chain molecule structure and two or more sorts of cyclic molecule structures, and is characterized by carrying out the laminating of the above-mentioned cyclic molecule to the shape of a skewer through the above-mentioned chain molecule.

[Claim 2] The organic superlattice ingredient which carried out the two or more sort laminating of the organic superlattice ingredient according to claim 1.

[Claim 3] The organic superlattice ingredient characterized by being arranged on amorphous material front faces, such as crystal ingredients, such as Si and GaAs from which two or more organic superlattice ingredients according to claim 1 or 2 serve as a substrate, and InP, germanium, or glass.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

---

## TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the organic superlattice ingredient used as a non-linear optical material or an electronic ingredient, and its process.

[0002]

---

## PRIOR ART

---

[Description of the Prior Art] Research which invents artificially the ingredient which carries out the laminating of the thin film of a dissimilar material, and has a desired property conventionally has been done briskly. Especially the thing [ thickness / of a thin film ] using a thin film dozens of nm or less was called the superstructure, and has mainly been actively studied centering on a semi-conductor. This semi-conductor artificial ingredient is used, and various new devices are realized and put in practical use by the end of today. However, a limitation is in the physical-properties value realized only with a semiconductor material, and an invention of a new artificial ingredient is desired towards production of a more efficient device. [0003] As an exotic material which meets such a demand, promising \*\* of the superlattice of an organic material is carried out. Since an organic material has the charm which is not in the conventional semi-conductor, like there are some which vary to an isomer by optical excitation, if the superstructure is put in practical use and physical-properties control is attained, it will be expected that a new functional device can be developed. In order to obtain an efficient organic material, it is thought that it is necessary to control and carry out the laminating even of the orientation of each molecule.

[0004] For this reason, the orientation of an organic molecule is controlled by the paper "orientation control of the polyurea thin film by ionization vacuum deposition" by Shingaku Giho's (24 vol. 96, OME- 96 -29, pp.19- 1996) Kikuchi and others, and the approach of forming

a thin film on a substrate is reported, for example in it.

[0005]

---

## TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the above-mentioned technique, it does not pass for the monolayer formation of the organic thin film of a stacking tendency to be carried out, and by the time it carries out the laminating of the dissimilar material, with a stacking tendency held, it will not have resulted. Since the laminating of a dissimilar material is indispensable to production of a superstructure, establishment of the technique is desired.

[0006] Therefore, this invention offers the stacking tendency laminated layers method of the different-species organic material thin film suitable for organic superlattice production.

[0007]

---

## MEANS

---

[Means for Solving the Problem] The organic superlattice ingredient of this invention has the structure formed in the organic material with at least one chain molecule structure by carrying out the laminating of the annular organic molecule one by one at the shape of food on a skewer.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The typical perspective view of the organic superstructure as one example of the organic superlattice by this invention is shown in drawing 1. On the Au electrode 2 which vapor-deposited the azobenzene 1 which uses an alkyl group 5 as a chain on the Si substrate 7 as shown in drawing, monolayer formation was carried out, the laminating of the ferrocene organic-functions-ized beta cyclodextrin 3 and the RUTENOLEN organic-functions-ized gamma cyclodextrin 4 which have the annular molecular structure in this chain was carried out to the shape of food on a skewer at order, and the superstructure was formed.

[0009] Drawing 2 is drawing showing the method of producing the organic superlattice of drawing 1. Monolayer formation of the azobenzene 1 which uses an alkyl group 5 as a chain on the Au electrode 2 first vapor-deposited on the Si substrate 7 as shown in drawing is carried out by the Langmuir-Blodgett's technique (a). Next, this is immersed in a ferrocene organic-functions-ized beta cyclodextrin solution, and electric field are impressed. Then, one stratification is carried out in the form where the food on a skewer of the ferrocene organic-functions-ized beta cyclodextrin 3 is carried out to the alkyl group chain 5 of an azobenzene 1 (b).

[0010] Next, if similarly immersed in a RUTENOLEN organic-functions-ized gamma cyclodextrin solution, the organic superstructure of this drawing (c) and (d) will be produced. Finally ultraviolet rays are irradiated, an anthracene is isomerized as shown in drawing, termination of the alkyl group chain is carried out, and structure is stabilized (e).

[0011] Drawing 3 is as a result of [ of the organic superlattice thin film which carried out in this way and was produced ] X diffraction measurement. As shown in drawing, the satellite peak corresponding to a superstructure has appeared in the diffraction spectrum, and it was shown that an organic superstructure is producible by this approach.

[0012]

[Effect of the Invention] The process of the organic superlattice by this invention from such a

result is effective in implementation of a highly efficient electron and light corpuscle child.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The typical perspective view of the organic superstructure of one example of this invention.

[Drawing 2] The typical perspective view showing the method of producing the organic superlattice of drawing 1.

[Drawing 3] The X diffraction spectrum Fig. of the organic superlattice of drawing 1.

[Description of Notations]

1 [ -- RUTENOSIN organic-functions-ized gamma cyclodextrin, 5 / -- An alkyl group chain, 6 / -- An anthracene, 7 / -- Si substrate. ] -- An azobenzene, 2 -- Au electrode, 3 -- Ferrocene organic-functions-ized beta cyclodextrin, 4

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-4054

(P2000-4054A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 1 L 51/00		H 0 1 L 29/28	2 K 0 0 2
C 0 9 K 9/02		C 0 9 K 9/02	Z
G 0 2 F 1/35	5 0 4	G 0 2 F 1/35	5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平10-166604

(22)出願日 平成10年6月15日(1998.6.15)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 田中 滋久

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(72)発明者 松岡 康信

東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地

株式会社日立製作所中央研究所内

(74)代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

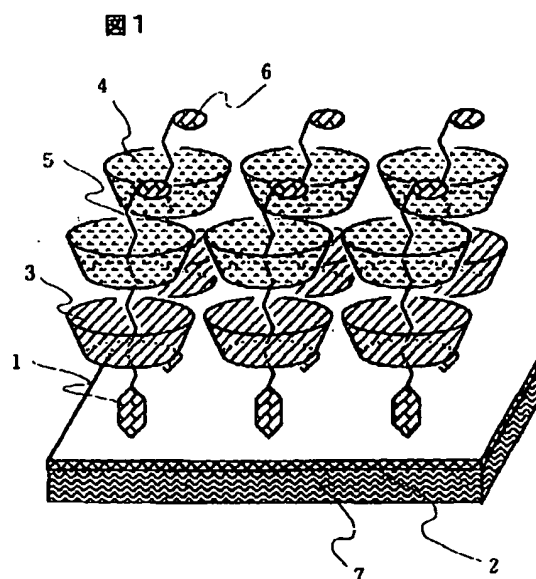
Fターム(参考) 2K002 CA05 CA22 DA01 FA09 GA10

(54)【発明の名称】 有機超格子材料の作製法

(57)【要約】

【課題】異種有機材料薄膜を用いて配向性に優れた有機超格子構造を作製する。

【解決手段】少なくとも1つの鎖状分子構造を持つ有機材料に、順次環状有機分子を串刺し状に積層して超格子構造を作製する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1つの鎖状分子構造と2種以上の環状分子構造を有する有機材料であって、上記環状分子が上記鎖状分子を介して串状に積層されていることを特徴とする有機超格子材料。

【請求項2】請求項1記載の有機超格子材料を2種以上積層した有機超格子材料。

【請求項3】請求項1または請求項2記載の有機超格子材料2個以上が、基板となるSi、GaAs、InP、Ge等の結晶材料またはガラス等のアモルファス材料表面上に配列されていることを特徴とする有機超格子材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非線形光学材料や電子材料として用いられる有機超格子材料およびその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、異種材料の薄膜を積層して所望の特性を持つ材料を人工的に創製する研究が盛んに行われてきた。特に薄膜の厚さが数十nm以下の薄膜を用いたものは超格子構造と呼ばれ、主に半導体を中心に活発に研究されてきた。今日ではこの半導体人工材料を用いて様々な新デバイスが実現、実用化されている。しかしながら、半導体材料のみでは実現される物性値に限界があり、より高効率のデバイスの作製に向けて新たな人工材料の創製が望まれる。

【0003】このような要求に応える新材料として、有機材料の超格子が有望視されている。有機材料は光学的励起により異性体へ変異するものがあるなどの従来の半導体には無い魅力があるため、その超格子構造を実用化して物性制御が可能となれば、新機能デバイスが開発できると予想される。高効率の有機材料を得るためには、各分子の配向までを制御して積層することが必要となると考えられている。

【0004】このため、例えば信学技報（vol.96, OME-96-29, pp.19-24, 1996）の菊池らによる論文“イオン化蒸着法によるポリ尿素薄膜の配向制御”では、有機分子の配向を制御して、基板上に薄膜を形成する方法が報告されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記手法では配向性の有機薄膜を単層形成できるに過ぎず、異種材料を配向性を保持したまま積層するまでには至っていない。異種材料の積層は超格子構造の作製に必須であるため、その手法の確立が望まれる。

【0006】よって本発明は、有機超格子作製に適した異種有機材料薄膜の配向性積層法を提供するものであ

る。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の有機超格子材料は、少なくとも1つの鎖状分子構造を持つ有機材料に、順次環状有機分子を串刺し状に積層して形成された構造を有する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】図1に、本発明による有機超格子の一実施例としての有機超格子構造の模式的斜視図を示す。図のように、アルキル基5を鎖とするアゾベンゼン1をSi基板7上に蒸着したAu電極2上に単層形成し、この鎖に環状の分子構造を持つフェロセン官能化βシクロデキストリン3とルテノセン官能化αシクロデキストリン4を順に串刺し状に積層して超格子構造を形成した。

【0009】図2は、図1の有機超格子の作製法を示す図である。図のように、まずSi基板7上に蒸着したAu電極2上に、アルキル基5を鎖とするアゾベンゼン1をラングミュア・プロジェクト法で単層形成する

(a)。次に、これをフェロセン官能化βシクロデキストリン溶液に浸漬し電界を印加する。するとフェロセン官能化βシクロデキストリン3がアゾベンゼン1のアルキル基鎖5に串刺しされる形で1層形成される(b)。

【0010】次に、同様にルテノセン官能化αシクロデキストリン溶液に浸漬すると同図(c)、(d)の有機超格子構造が作製される。最後に紫外線を照射してアントラセンを図のように異性化してアルキル基鎖を終端し、構造を安定化させる(e)。

【0011】図3は、このようにして作製した有機超格子薄膜のX線回折測定結果である。図のように回折スペクトルに超格子構造に対応するサテライトピークが現れており、本方法で有機超格子構造が作製できることが示された。

## 【0012】

【発明の効果】このような結果から、本発明による有機超格子の製法は、高機能電子、光素子の実現に有効である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の有機超格子構造の模式的斜視図。

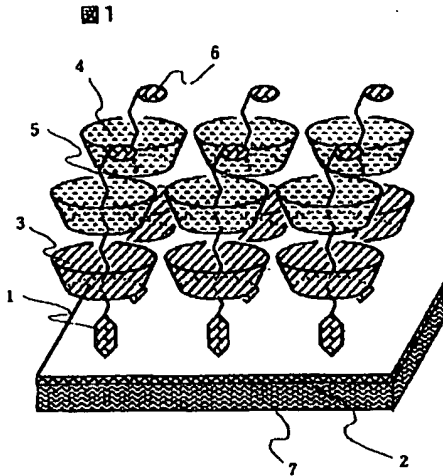
【図2】図1の有機超格子の作製法を示す模式的斜視図。

【図3】図1の有機超格子のX線回折スペクトル図。

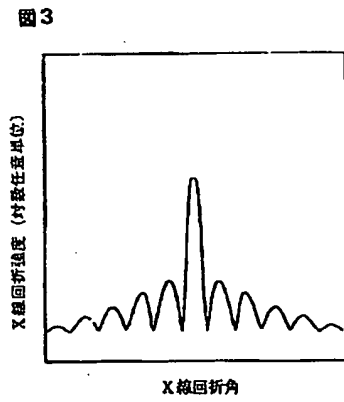
## 【符号の説明】

1…アゾベンゼン、2…Au電極、3…フェロセン官能化βシクロデキストリン、4…ルテノセン官能化αシクロデキストリン、5…アルキル基鎖、6…アントラセン、7…Si基板。

【図1】



【図3】



【図2】

